

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11035833 A

(43) Date of publication of application: 09 . 02 . 99

(51) Int. Cl

C08L101/00
C08K 3/04
C08K 5/527
C08L 23/00
C08L 23/10
C08L 25/04
C08L 67/02
C08L 69/00
C08L 71/12
C08L 77/00

(21) Application number: 09197213

(71) Applicant: GRAND POLYMER:KK

(22) Date of filing: 23 . 07 . 97

(72) Inventor: TAN JUNJI

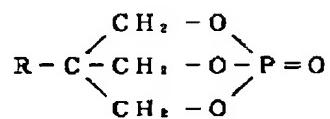
(54) FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN
COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the resin composition having high flame retardancy and excellent safety owing to the absence of any halogen, by including a melt modifiable thermoplastic resin, thermally expandable graphite and a specific phosphorus compound.

SOLUTION: This composition comprises 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (preferably, a polyolefin-based resin, such as polypropylene), 2-100 pts.wt., preferably, 4-50 pts.wt. of thermally expandable graphite (The content of particles $\leq 50 \mu\text{m}$ in size is preferably ≥ 10 wt.%) and 2-100 pts.wt., preferably, 4-50 pts.wt. of a phosphorus compound (e.g. pentaerythritol phosphate ester) of the formula [R is H, a (substituted) 1-12C alkyl, a (substituted) 6-12C aryl].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35833

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/04
5/527
C 0 8 L 23/00
23/10

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 3/04
5/527
C 0 8 L 23/00
23/10

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-197213

(22)出願日 平成9年(1997)7月23日

(71)出願人 596059945
株式会社グランドポリマー
東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72)発明者 丹 淳二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

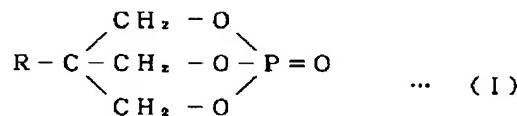
(54)【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】ハロゲンを含まない高難燃性の熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】難燃性熱可塑性樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂 100重量部と、(B)加熱膨張性黒鉛 2~100重量部と、(C)下記式(I)で示されるリン化合物 2~100重量部とからなる。

【化1】

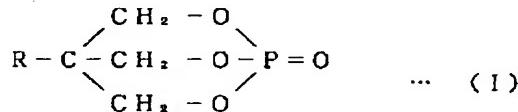


(Rは、水素原子、水酸基もしくはアミノ基、またはハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基もしくは炭素数6~12のアリール基)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂 100重量部と、
 (B) 加熱膨張性黒鉛 2~100重量部と、(C) 下記一般式(I)で示されるリン化合物 2~100重量部とからなることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物；

【化1】



(式中、Rは、水素原子、水酸基もしくはアミノ基であるか、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が1~12のアルキル基、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が6~12のアリール基を示す。)

【請求項2】 前記リン化合物が、前記一般式(I)において、Rがヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、アミノメチル基、アミノエチル基、メチル基またはエチル基の化合物である請求項1に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種類の樹脂である請求項1または2に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリプロピレンである請求項1~3のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲンを含有しない難燃性の熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来から、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂用の難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤、リン系難燃剤などの各種の難燃剤が使用されてきた。これらのなかでデカブロモジフェニルエーテルなどに代表されるハロゲン系難燃剤は添加量が比較的少なくてすむため広く使われている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いると燃焼時に有毒ガスを発生するおそれがある。

【0003】 無機系難燃剤としては水酸化マグネシウムなどの金属水和物が用いられている。これらは、高い難燃性を得ようとして大量に添加すると、比重が大きくなったり、機械物性が著しく損なわれるなどの欠点がある。

【0004】 リン系難燃剤としてはトリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ポリ磷酸エステルなどの有機リン酸エステルなどが挙げられる。これらの有機リン酸エステルは、難燃性能が充分とは言い難いため、熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィンに対し添加した場合には、UL-94V試験で合格するような充分な難燃性を有する樹脂組成物を得ることができない。また、リン系難燃剤は液体である場合が多く、多量に添加した場合には、樹脂本来の機械物性が損なわれるという欠点もある。

【0005】 また、加熱膨張性黒鉛のような加熱時に不活性ガスを発生しながら膨張する難燃剤が用いられることがある。例えば、特公昭63-7238号公報、特開平6-25476号公報、特開平6-25485号公報などには、難燃剤として膨張性黒鉛と、赤磷やポリリン酸アンモニウム、トリフェニルリン酸などのリン化合物とを用いることが示されている。しかしながら、これらにおいても十分な難燃性が得られているとはいえない。

20 【0006】 本発明者らは、熱可塑性樹脂の難燃化について、鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂に、加熱膨張性黒鉛と特定のリン化合物を配合することにより高い難燃効果を発揮することを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】

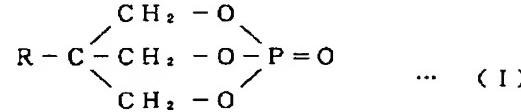
【発明の目的】 本発明は、高い難燃性を有し、かつハロゲンを含有しない熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0008】

30 【発明の概要】 本発明に係る難燃性熱可塑性樹脂組成物は、(A) 热可塑性樹脂 100重量部と、(B) 加熱膨張性黒鉛 2~100重量部と、(C) 下記一般式(I)で示されるリン化合物 2~100重量部とからなることを特徴としている。

【0009】

【化2】



【0010】 (式中、Rは、水素原子、水酸基もしくはアミノ基であるか、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が1~12のアルキル基、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が6~12のアリール基を示す。)

本発明では、前記リン化合物が前記一般式(I)において、Rが、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、アミノメチル基、アミノエチル基、メチル基またはエチ

ル基の化合物であることが望ましい。

【0011】前記熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙げられ、これらの中ではポリオレフィン系樹脂であることが好ましく、特にポリプロピレンであることが好ましい。

【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る難燃性熱可塑性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明に係る難燃性熱可塑性樹脂組成物は、(A) 热可塑性樹脂と、(B) 加熱膨張性黒鉛と、(C) 特定のリン化合物とから形成されている。まず、各成分について説明する。

【0013】(A) 热可塑性樹脂

本発明において用いられる熱可塑性樹脂は溶融成形可能な樹脂であれば如何なる樹脂であってもよく、具体的には、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙げられる。また樹脂の硬さは硬質のものから、ゴム状、エラストマー状の軟らかいものまで如何なるものでもよい。これらの熱可塑性樹脂は、1種単独でまたは2種以上組合させて用いることができる。

【0014】ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペントン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体；エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体などのオレフィン共重合体などが挙げられる。なお、ポリオレフィン系樹脂は炭素原子数が3以上のオレフィンから得られるポリオレフィンである場合には、アイソタクチック重合体であってもよくシンジオタクチック重合体であってもよい。これらのなかでは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく、特にポリプロピレンを主体とした重合体が好ましい。これらのポリオレフィン系樹脂の製造に用いられる触媒としては、チーグラー・ナッタ型触媒、メタロセン触媒などの従来公知の触媒を用いることができる。

【0015】ポリスチレン系樹脂は、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンなどとの二元共重合体、例えばアクリロニトリル-スチレン共重合体であってもよく、また、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体のような三元共重合体であってもよい。

【0016】ポリカーボネート系樹脂としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタ

ンなどから得られるものが挙げられる、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られるポリカーボネートが好ましい。

【0017】ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが挙げられ、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0018】ポリアミド系樹脂としては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどが挙げられ、ナイロン-6、ナイロン-66が好ましい。

【0019】ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)が好ましい。これらのうちでは、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレンを用いることが好ましい。

【0020】(B) 加熱膨張性黒鉛

本発明で用いられる加熱膨張性黒鉛は、数百度の温度に加熱した際に、黒鉛のc軸方向に対して数十倍～数百倍に膨張する黒鉛であり、例えば黒鉛を酸化処理することにより得られる。酸化処理としては、硫酸中での過酸化水素水や硝酸等の酸化剤による処理が例示されるが、これに限定されるものではない。

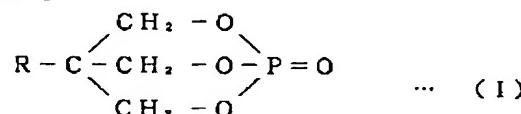
【0021】また、加熱膨張性黒鉛は、粒径が50μm以下の粒子の割合が10重量%以下であることが望ましい。粒径が50μm以下の粒子の割合が上記の範囲にあると樹脂組成物は難燃性に優れる。

【0022】(C) リン化合物

本発明で用いられるリン化合物は、下記一般式(I)で示されるリン化合物である。

【0023】

【化3】



【0024】式中、Rは、水素原子、水酸基もしくはアミノ基であるか、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が1～12のアルキル基、または水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基およびアミノ基から選ばれる置換基を有していてもよい炭素原子数が6～12のアリール基を示す。

【0025】炭素原子数が1～12のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチルなどが挙げられる。炭素原子数が6～12のアリール基としてはフェニル、トリル、ナフチルなどが挙げられる。

【0026】前記アルキル基およびアリール基は、水酸基、カルボキシル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有してもよい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。

【0027】前記一般式(I)で表されるリン化合物の中では、Rがヒドロキシメチル、アミノメチル、メチル、ヒドロキシエチル、アミノエチルまたはエチルであるものが好ましく、特にメチル、ヒドロキシメチルまたはアミノメチルであるものが好ましい。

【0028】難燃性熱可塑性樹脂組成物

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂100重量部と、(B)加熱膨張性黒鉛2～100重量部、好ましくは4～50重量部と、(C)前記一般式(I)で表されるリン化合物2～100重量部、好ましくは4～50重量部の量で含有している。

【0029】上記のような量で膨張性黒鉛および前記一般式(I)で表されるリン化合物を含有する組成物は、良好な難燃性を有している。また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、上記の成分(A)ないし(C)の他に、無機系難燃剤、リン系難燃剤などの他の公知の難燃剤、例えば、赤リン、ポリリン酸や、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンなどのポリリン酸塩；トリフェニルリン酸、トリクレジルリン酸などのリン酸エステル；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水和物；メラミンやメラミンシアヌレートなどの含窒素化合物などを更に含有しても構わない。さらに本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤などの表面処理剤を含有してもよい。

【0030】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を調製するには、一般に可塑剤、安定剤、着色剤あるいは充填剤をブレンドする際に採用されている従来公知の方法を適用することができる。このブレンドには、例えば、押出機、プラスミル等の混合機を使用することができる。

【0031】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、上記のように熱可塑性樹脂と熱膨張性黒鉛と特定のリン化合物とからなるが、本発明の技術的思想の範囲内において、上記以外の他の添加剤、例えば、ガラス纖維などの補強剤、充填剤、增量剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤、造核剤、顔料、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、発錆剤などを含有することができる。また、必要に応じて上記以外の他のポリマーのブレンドも妨げるものではない。

【0032】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、家庭用品から工業用品に至る広い用途、例えば、電気部品、電子部品、自動車部品、機械機構部品、パイプ、電線などに材料として使用される。

【0033】

【発明の効果】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、優れた難燃性を有している。またハロゲンを含まないので安全性に優れている。さらに、従来知られていた膨張性黒鉛のみを含む難燃性熱可塑性樹脂組成物と比べて高い難燃性を有している。

【0034】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

10 【0035】

【実施例1】

(A) プロピレンホモポリマー(メルトフローレート(ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重)12g/10分)100重量部と、(B) 加熱膨張性黒鉛(CA-60；中央化成(株)製)12.5重量部と、(C) ペンタエリスリトールリン酸エステル(NH-1197；グレートレークス社製)12.5重量部と、イルガノックス1010TM(チバガイギー社製)0.1重量部と、イルガフォス168TM(チバガイギー社製)0.1重量部と、ステアリン酸カルシウム0.1重量部とを混合し、ラボプラストミル(東洋精機社製)を用い200℃の温度で溶融混練した。得られた樹脂組成物を加熱温度200℃、冷却温度20℃でプレス成形し、各種試験片を作製した。これらの試験片を用いて各種測定を行った結果を表1に示す。

【0036】なお、各種の物性測定は次の条件で行った。
【燃焼性】UL-94V規格に準じ、試料厚さ1/8インチおよび1/16インチで測定した。ランクと1回目着火の平均燃焼時間で難燃性を示した。

【0037】【機械物性】厚さ1.0mmのダンベル型試料をチャック間距離30mm、クロスヘッドスピード30mm/分の条件で23℃、相対湿度50%下にて引張試験を行い、ヤング率および破断点強度を求めた。

【0038】

【比較例1】実施例1において、(C)ペンタエリスリトールリン酸エステルに代えて、(D-1)トリフェニルホスフェート(和光純薬工業(株)製)を12.5重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、この試験片について実施例1と同じ条件で試験を行った。結果を表1に示す。実施例1に比べ、難燃性が低く、機械物性も劣る。

【0039】

【比較例2】実施例1において、(B)加熱膨張性黒鉛の添加量を20重量部とし、(C)ペンタエリスリトールリン酸エステルに代えて、(D-2)ポリリン酸アンモニウム(Hostaflam AP422TM；ヘキスト社製)を13.3重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、この試験片について実施例1と同じ条件で試験を行った。結果を表1に示す。実施例1に比

べ、難燃剤を多量に添加しているのにも関わらず、難燃性が低い。

【0040】

【比較例3】実施例1において、(B) 加熱膨張性黒鉛を全く添加せず、(C) ペンタエリスリトールリン酸エステルの添加量を25重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、この試験片について実施例1と同じ条件で試験を行った。結果を表1に示す。

実施例1に比べ、難燃性が低い。

* 【0041】

【比較例4】実施例1において、加熱膨張性黒鉛(B)の添加量を25重量部とし、(C) ペンタエリスリトールリン酸エステルを全く添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し、この試験片について実施例1と同じ条件で試験を行った。結果を表1に示す。実施例1に比べ、難燃性が低い。

【0042】

【表1】

表 1

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) プロピレンホモポリマー	100	100	100	100	100
(B) 加熱膨張性黒鉛	12.5	12.5	20	0	25
(C) ペンタエリスリトールリン酸エステル	12.5	0	0	25	0
(D-1) トリフェニルホスフエート	0	12.5	0	0	0
(D-2) ホリリン酸アソモニウム	0	0	13.3	0	0
UL-94V(1/8'')	V-0	V-0	不合格	不合格	不合格
燃焼秒数	0	0	0	燃焼	6
UL-94V(1/16'')	V-2	不合格	不合格	不合格	不合格
燃焼秒数	4	5	2	燃焼	燃焼
酸素指數	26	25	26	20	24
ヤング率	1890	1470	2050	1820	1910
破断強度	29	25	28	27	29

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C O 8 L 25/04

67/02

69/00

71/12

77/00

識別記号

F I

C O 8 L 25/04

67/02

69/00

71/12

77/00